

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-052189

(43)Date of publication of application : 20.02.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
G11B 7/24

(21)Application number : 02-160736

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 19.06.1990

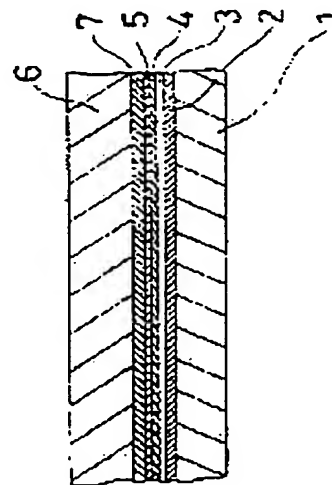
(72)Inventor : YOSHIOKA KAZUMI
OTA TAKEO
UCHIDA MASAMI
KAWAHARA KATSUMI

(54) OPTICAL RECORD MEDIUM AND METHOD TO MANUFACTURE OPTICAL RECORD MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To restrain a record thin film material from moving along a guide groove even if pulsation of a protective layer occurs due to repetition of recording and erasure so as to improve repeating property by making nitrogen incorporated into a record thin film at the time of initialization thereof.

CONSTITUTION: A first dielectric layer 2 and a record thin film 3 are formed on one face of a disk base plate 1. Next, the inside of a chamber is made to have nitrogen atmosphere so as to adsorb the nitrogen to an exposed face of the record thin film 3. Then, a second dielectric layer 4 and a reflecting layer 5 are formed in order on the surface of the record thin film 3. Thereafter, a protective layer 6 is fixed on the reflecting layer 5 by an adhesive. Here, the record thin film 3 of a disk in a rotating state is irradiated with laser beam so as to make the temperature up to the melting point or more and to melt it. When it is cooled gradually so as to initialize the disk having the above-mentioned structure, the nitrogen adsorbed to an interface of the record thin film 3 is incorporated into the record thin film 3 according to the melting of the record thin film 3. Thus, the film quality of the record thin film 3 is changed, so that a moving phenomenon of the record film material along a guide groove due to pulsation of a protective film can be restrained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-52189

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月20日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

A

7215-5D
8305-2H

B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-160736

⑰ 出 願 平2(1990)6月19日

⑱ 発 明 者	吉 岡	一 己	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	太 田	威 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	内 田	正 美	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	河 原	克 巳	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
⑳ 代 理 人	弁理士 中島 司朗			

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) レーザ光の照射によって融点以上に昇温して熔融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態になる性質とを有する記録薄膜を備えた光記録媒体において、

前記記録薄膜の少なくとも一方の面には、窒素が吸着されていることを特徴とする光記録媒体。

(2) 前記記録薄膜が、Te-Ge-Sbから成ることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

(3) 透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して熔融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態になる性質とを有する記録薄膜と、第2

保護層と、反射層とが順次形成された光記録媒体において、

前記記録薄膜の少なくとも一方の界面には、窒素が吸着されていることを特徴とする光記録媒体。

(4) 前記第1保護層と第2保護層とがZnS-SiO₂から成り、且つ上記SiO₂の比率が5～40mol%の範囲であることを特徴とする請求項4記載の光記録媒体。

(5) 前記第2保護層の膜厚を30nm以下に設定して、前記第1保護層の膜厚よりも薄くなるような構成としたことを特徴とする請求項4記載の光記録媒体。

(6) 透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して熔融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有し、且つ少なくとも一方の界面には窒素が吸着された記録薄膜と、第2保護層と、反射層とを順次形成することを特徴

とする光記録媒体の製造方法。

- (7) 透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して熔融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有且つ少なくとも一方の界面には窒素が吸着された記録薄膜と、第2保護層と、反射層とを順次形成する第1ステップと、

前記記録薄膜にレーザ光を照射して記録薄膜を昇温、熔融させて、記録薄膜中に前記窒素を取り込ませる第2ステップと、

を有することを特徴とする光記録媒体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はレーザービーム等により、情報を高密度、大容量で記録、再生、消去できる光記録媒体及びその製造方法に関する。

従来の技術

ン元素と周期律表第V族若しくはGe等の第IV族元素等の組み合わせからなる薄膜等が広く知られている。これらの記録薄膜をレーザ光ガイド用の溝を設けた基板に形成することにより、光ディスクとして用いることができる。

ここで、上記記録ディスクにレーザ光を照射して、情報を記録、消去するには、記録ディスクの記録薄膜を予め結晶化させておく。そして、情報に対応させて強度変調を施した径約1μmのレーザ光を、回転状態にある記録ディスクに照射する。そうすると、ピークパワーレーザ光照射部位は、記録薄膜の融点以上に昇温し、更に急冷されるため、非晶質化したマークとして情報が記録される。一方、上記変調バイアスパワーレーザ光照射部位を記録薄膜の結晶化温度以上、融点以下に昇温すると、既記録信号情報を消去する働きができるので、オーバーライトすることが可能である。このように、記録薄膜はレーザ光によって融点以上に昇温し、また結晶化温度以上に昇温されるようなサイクルが繰り返行われる。このため、記録薄

膜の下面および上面に、耐熱性のすぐれた誘電体層を基板および接着層に対する保護層として設けているのが一般的である。そして、これらの誘電体層の熱伝導特性により、記録薄膜の昇温、急冷、徐冷の特性が変化するので、誘電体層の材質や、層構成を選択することによって記録及び消去の特性が決定される。

一方、上記可逆型ディスクの記録材料としては、希土類と遷移元素とから成る光磁気メモリ材料が主流であるが、近年、レーザ光により記録薄膜を加熱、熔融し、急冷することにより非晶質化して情報を記録する一方、これを加熱し徐冷することにより結晶化して情報を消去することができる相変化型光メモリ材料が研究されている。

上記相変化型光メモリ材料としては、S. R. Ovshinsky (エス・アール・オブシンスキー) 氏等が提案したカルコゲン材料 $Ge_{1-x}S_x$ 、 $Sb_{1-x}S_x$ 等が知られている。また、 As_2S_3 や As_2S_3Se 、或いは Sb_2S_3Se 等カルコゲ

発明が解決しようとする課題

ところで、相変化型光メモリ材料から成る記録薄膜を用いた光記録用ディスクは、記録、消去の繰り返し特性と消去特性とに劣るという課題を有している。それぞれの内容について、以下に詳述する。

(1) 記録、消去の繰り返し特性に関する課題。

①記録、消去時に加熱、冷却を多数回の繰り返しするため、ディスク基板あるいは保護層に熱的な損傷が生じ、これによってノイズが増大する。

②このような損傷が無い場合であっても、加熱、冷却の繰り返しによる保護層の膨動によって、記録薄膜材料がディスク回転方向の案内溝に沿って

移動し、やはりノイズが増大する。

(2)記録、消去特性に関する課題。

T_eを含む非晶質膜の融点は、代表的なもので400℃〜900℃と広い温度範囲にあり、この記録薄膜にレーザ光を照射し、昇温、徐冷することにより結晶化することができる。この場合の温度は、一般的に融点より低い結晶化温度領域である。一方、この結晶化した膜に高いパワーレベルのレーザ光を照射してその融点以上に加熱してその部分を溶融させ、更に急冷させると、再度非晶質化してマークが形成できる。

ところでこの場合、記録マークとして非晶質化したものを選択すると、この記録マークは記録薄膜を溶融し、更に急冷することにより形成されるものであるから、冷却速度が速いほど非晶質状態の均一なものが得られ信号振幅が向上する。ところが、従来の光記録媒体では冷却速度が遅いため、記録マークの中心部と周辺部との間で非晶質化の程度に差が発生し、信号振幅が低下する。

一方、記録マークを消去する際には、レーザ光

を照射して再度結晶化し、上記記録マークを消去する必要があるが、この場合マークが均一に結晶化すれば消去特性は向上する。しかしながら、従来の光記録媒体では上述の如く記録マークが不均一であるため、消去状態も不均一となる。このため、消去特性が低下する。

本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、繰り返し特性及び記録、消去特性に優れた光記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するために、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態になる性質とを有する記録薄膜を備えた光記録媒体において、前記記録薄膜の少なくとも一方の面には、窒素が吸着されていることを特徴とする光記録媒体。

また、本発明は、透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態になる性質とを有し、且つ少なくとも一方の界面には窒素が吸着された記録薄膜と、第2保護層と、反射層とが形成された光記録媒体において、前記第2保護層の膜厚を30nm以下に設定して、前記第1保護層の膜厚よりも薄くなるような構成としたことを特徴とする。

更に、本発明は、透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有し、且つ少なくとも一方の界面には窒素が吸着された記録薄膜と、第2保護層と、反射層とを順

次形成することを特徴とする。

加えて、本発明は、透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有し且つ少なくとも一方の界面には窒素が吸着された記録薄膜と、第2保護層と、反射層とを順次形成する第1ステップと、前記記録薄膜にレーザ光を照射して記録薄膜を昇温、溶融させて、記録薄膜中に前記窒素を取り込ませる第2ステップとを有することを特徴とする。

作 用

上記第1発明の如く、記録薄膜（例えばT_e-Ge-Sbから成る）の少なくとも一方の面に窒素が吸着されていると、レーザ光を照射して記録薄膜の融点以上に昇温し記録薄膜を溶融させた後、徐冷して記録薄膜を結晶化させる所謂初期化時に、記録薄膜内に窒素が取り込まれることにな

る。したがって、記録消去の繰り返しに伴う保護層の脈動によって記録薄膜材料が案内溝に沿って移動するという現象を抑制することができ、これによって、下記実施例の実験で示すように、記録、消去の繰り返し特性を向上することができる。

また、第2発明の如く、透明基板の一方の面に、第1保護層と、記録薄膜と、第2保護層と、反射層とが順次に形成され、且つ上記第2保護層の膜厚が第1保護層の膜厚より薄くなるような構造であれば、金属層からなる反射層と記録薄膜を近づけることができるので、記録薄膜を急冷することが可能となり、これによって記録マークが均一な非晶質状態となる。加えて、記録マークが均一な非晶質状態であれば、消去時に結晶が不均一な状態となるのを防止することができる。これらのことから、記録、消去特性を向上させることができる。

更に、上記光記録媒体は、第3発明及び第4発明に示す方法により作製される。

実施例

して作製した。

まず、ディスク基板1をスパックリング装置のチャンバ内に配置し、更に上記チャンバ内を真空排気してアルゴンガスを導入した後、ディスク基板1の一方の面に第1誘電体層2と記録薄膜3とを形成する。次に、上記アルゴンガスの導入を停止させた後、窒素ガスを所定時間導入する。これにより、チャンバ内が窒素雰囲気となるため、記録薄膜3の露出面に窒素が吸着されることになる。次いで、窒素ガスの導入を停止させた後、アルゴンガスを再度導入し、上記記録薄膜3の表面に第2誘電体層4と反射層5とを順に形成する。その後、接着剤により反射層5上に保護板6を固定する。

ところで、上記成膜直後は上記記録薄膜3は非晶質であるため、使用する以前に記録薄膜3を結晶化させるという初期化プロセスが必要となる。この初期化プロセスは、例えば、アルゴンレーザ等のレーザ光を、回転状態にあるディスクの記録薄膜3に照射して融点以上に昇温させて溶融した

本発明の一実施例を、第1図に基づいて、以下に説明する。

ポリカーボネイト等の樹脂から成るディスク基板1の表面には、 $ZnS-SiO_2$ の混合膜から成る第1保護層である第1誘電体層2（膜厚：約150nm）と、 $Te-Ge-Sb$ からなる合金から構成され下記第2誘電体層4側に窒素が吸着された記録薄膜3（膜厚：約30nm）と、上記第1誘電体層2と同材質で構成された第2保護層である第2誘電体層4（膜厚：約20nm）と、 Al 合金から成る反射層5（膜厚：約60nm）とが、スパックリング法により形成されている。また、上記反射層5の表面には、接着剤層7により固定された保護板6が設けられている。尚、上記構造のディスクを用いて記録、消去及び再生を行うには、ディスク基板1側（図中、矢付A方向）から、情報に応じて強度変調を施したレーザ光を照射したり、或いはレーザ光の反射光を検出することにより行う。

ここで、上記構造の光記録媒体を以下のように

後、徐々に冷却することにより行う。ここで、上記構成のディスクを上記方法で初期化すると、記録薄膜3の溶融に伴って記録薄膜3の界面に吸着された窒素が記録薄膜3内に取り込まれることになる。この結果、記録薄膜3の膜質が変化して、保護膜の脈動によって記録膜材料が案内溝に沿って移動する現象を抑制することができることになる。

（両誘電体層を形成するにあたっての留意点）

① SiO_2 の比率における留意点

上記実施例では、第1及び第2の誘電体層2・4として $ZnS-SiO_2$ 混合膜（ SiO_2 の比率：20mol%）を用いているが、 SiO_2 の比率によりディスクの特性が変化する。そこで、 SiO_2 の比率を変えて実験を行ったところ、 SiO_2 の比率は5～40mol%の範囲が適当であることが認められた。これは、 SiO_2 の比率を5mol%以下にすると、 ZnS に SiO_2 を混合したときに得られる効果、即ち結晶粒径を小さくするという効果が小さくなる。一方、40m

特開平4-52189 (5)

0.2%以上にすると、割れ易いという SiO_2 膜の性質が大きくなって、実用上好ましくない。したがって、 SiO_2 の比率としては、上記の範囲が適当である。

②第2誘電体層4の膜厚における留意点

上記実施例においては、第1誘電体層2の膜厚は150nmであるのに対して、第2誘電体層4の膜厚は約20nmであり、第1誘電体層2に比べて極めて薄くなるように構成している。ところで、第2誘電体層4の膜厚によりディスクの特性が変化する。そこで、第2誘電体層4の膜厚を変えて実験を行ったところ、第2誘電体層4の膜厚は30nm以下が適当であることが認められた。これは、第2誘電体層4を薄くすると、熱拡散層としての働きを有する反射層5と記録薄膜3との距離が小さくなり、記録、消去時の記録薄膜3の熱が反射層5に伝達され易くなるため、記録薄膜3を急冷することができるという理由による。

(実験)

本実施例のディスク構成(外径130mm)で、

回転数1800rpm、線速度8m/secで $f_1 = 3.43\text{MHz}$ の信号、 $f_2 = 1.0\text{MHz}$ の信号のオーバーライト特性を測定した。尚、オーバーライトは、1個のサークルスポットで約1 μm のレーザ光により、高いパワーレベル16mW、低いパワーレベル8mWの間の変調で、高いパワーレベルで非晶質化マークを形成し、低いパワーレベルで非晶質化マークを結晶化して消去する同時消去の方法で行った。

この結果、記録信号のC/N比としては55dB以上が得られ、また消去特性としてはオーバーライト消去率30dB以上が得られ、従来の光記録媒体に比べて記録、消去特性が向上する。

また、オーバーライトのサイクル特性については、特にビットエラーレートの特性を測定した結果、従来の界面に空素を吸着させないディスクでは数万~10万サイクルで劣化したのに対して、本発明のディスクでは100万サイクル以上劣化が確認されなかった。

(その他の事項)

①上記実施例では、記録薄膜3の第2誘電体層4側の面に空素を吸着させているが、第1誘電体層2を形成した後にチャンバ内に空素を導入して、記録薄膜3の第1誘電体層2側の面に空素を吸着させても良いし、また記録薄膜3の両面に空素を吸着させても良い。更に、記録薄膜3の界面に空素を吸着させる方法としては、上記実施例に示す方法の他、ディスク基板1の近傍にだけ空素を導入するという方法でも良い。

②前記ディスク基板1としては、予めレーザ光案内用の溝を形成した樹脂基板、2P法で溝を形成したガラス板、或いはガラス板に直接溝を形成した基板等を用いることが可能である。

発明の効果

以上説明したように本発明によれば、記録薄膜の初期化時に記録薄膜に空素が取り込まれるので、記録、消去の繰り返しに伴い保護層の剥離が発生しても、記録薄膜材料が案内溝に沿って移動するのを抑制することができる。これによって、繰り返し特性を向上することが可能となる。

また、記録薄膜と金属層からなる反射層との間に形成された第2誘電体層を薄くすると、反射層と記録薄膜との距離が小さくなるため、記録薄膜を急冷することが可能となる。これにより、熱衝撃が低減するので繰り返し特性が向上すると共に、記録マークが均一化して消去特性の向上をはかることができる等の効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光記録媒体の構造を示す断面図である。

1…ディスク基板、2…第1誘電体層、3…記録薄膜、4…第2誘電体層、5…反射層、6…保護板、7…接着剤層。

代理人： 弁理士 中島司朗

第 1 図

